

DIALOG(R)File 351:Derwent WPI  
(c) 2004 Thomson Derwent. All rts. reserv.

014840132

WPI Acc No: 2002-660838/ 200271

XRAM Acc No: C02-186190

XRPX Acc No: N02-522273

**Ink-jet recording method uses recording liquid containing colorant, resin emulsion, water-soluble solvent and water, recording liquid, ink-set and recording products**

Patent Assignee: RICOH KK (RICO )

Number of Countries: 001 Number of Patents: 001

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
JP 2002211106	A	20020731	JP 20016916	A	20010115	200271 B

Priority Applications (No Type Date): JP 20016916 A 20010115

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan Pg	Main IPC	Filing Notes
JP 2002211106	A	19	B41M-005/00	

Abstract (Basic): JP 2002211106 A

NOVELTY - An ink-jet recording method uses recording liquid containing at least colorant, resin emulsion, water-soluble solvent and water, and having the absorption coefficient of more than  $3\text{m.}/(\text{m}^2 \cdot (\text{msec})^{1/2})$ .

DETAILED DESCRIPTION - In ink-jet recording method applying energy on recording liquid to discharge it from fine pores, a colorless or light-colored liquid composition containing water-soluble polymer or polyhydric metallic salts is discharged onto a recording medium and then the recording liquid is discharged onto the composition. The liquid contains at least colorant, resin emulsion, water-soluble solvent, water and the absorption coefficient measured by a dynamic scanning liquid absorption apparatus is more than  $3\text{m.}/(\text{m}^2 \cdot (\text{msec})^{1/2})$  to the recording medium. INDEPENDENT CLAIMS are also included for:

- (1) recording liquid having the surface tension of less than  $40\text{mN/m}$ ;
- (2) ink-set composed of the liquid composition; and
- (3) one or more recording liquid of yellow, magenta, cyan, black, red, blue and green.

USE - None given.

ADVANTAGE - The method has high-speed drying properties. Moreover, it can provide images with high density, feathering, excellent water resistance, abrasion resistance or light resistance.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-211106

(P2002-211106A)

(43) 公開日 平成14年7月31日 (2002.7.31)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>

識別記号

F I

テーマコード(参考)

B 4 1 M 5/00

B 4 1 M 5/00

A 2 C 0 5 6

B 2 H 0 8 6

E 4 J 0 3 9

B 4 1 J 2/01

C 0 9 D 11/00

C 0 9 D 11/00

B 4 1 J 3/04

1 0 1 Z

審査請求 未請求 請求項の数23 O L (全 19 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2001-6916(P2001-6916)

(22) 出願日 平成13年1月15日 (2001.1.15)

(71) 出願人 000006747

株式会社リコー

東京都大田区中馬込1丁目3番6号

(72) 発明者 得能 敏郎

東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 インクジェット記録方法、記録液、インクセット及び記録物

(57) 【要約】

【課題】 二液を印字するインクジェット記録方法において、普通紙に印字してもインクの乾燥性が速く、画像滲みを抑ええた鮮明な画像が得られ、しかも濃度が高く、かつ耐水性、耐光性に優れた画像が得られる記録方法を提供すること。

【解決手段】 記録を行うに先立ち、前記記録媒体上に水溶性ポリマー又は多価金属塩を含有する無色または淡色の液体組成物を、塗布或いは前記吐出手段により噴射した後、前記記録液を前記液体組成物が付着した記録媒体上に前記吐出手段により噴射して行う記録方法であって、前記記録液が、少なくとも着色剤、樹脂エマルション、水溶性溶剤および水を含み、かつ前記記録媒体に対する動的走査吸液装置により測定された吸収係数が、 $3 \text{ ml} / (\text{m}^2 \cdot (\text{msec})^{1/2})$  以上であることを主要な構成とする。その他22項ある。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 記録液にエネルギーを付与して微細孔から記録液を吐出させて記録媒体上に記録を行うインクジェット記録方法において、記録を行うに先立ち、前記記録媒体上に水溶性ポリマー又は多価金属塩を含有する無色または淡色の液体組成物を、塗布或いは前記吐出手段により噴射した後、前記記録液を前記液体組成物が付着した記録媒体上に前記吐出手段により噴射して行う記録方法であって、前記記録液が、少なくとも着色剤、樹脂エマルジョン、水溶性溶剤および水を含有し、かつ前記記録媒体に対する動的走査吸液装置により測定された吸収係数が、 $3\text{ ml} / (\text{m}^2 \cdot (\text{msec})^{1/2})$  以上であることを特徴とするインクジェット記録方法。

【請求項2】 請求項1記載のインクジェット記録方法において、前記記録媒体が特別なインク受容層を有しない、普通紙であることを特徴とするインクジェット記録方法。

【請求項3】 請求項1または2記載のインクジェット記録方法において、前記液体組成物の表面張力が、前記記録液の表面張力よりも小さいことを特徴とするインクジェット記録方法。

【請求項4】 請求項1～3のいずれか1項に記載のインクジェット記録方法に用いる記録液であって、該記録液の表面張力が $40\text{ mN/m}$ 以下であることを特徴とする記録液。

【請求項5】 請求項1～3のいずれか1項に記載のインクジェット記録方法に用いる記録液であって、該記録液が、水性媒体中に、少なくとも着色剤及び樹脂エマルジョンを含み、該着色剤として水不溶性の顔料を1～10重量%含有し、該顔料と前記樹脂エマルジョンの含有量の比が、1:0.2～1:5であることを特徴とする記録液。

【請求項6】 請求項4または5に記載の記録液において、前記着色剤が荷電を有する顔料粒子で、かつ前記樹脂エマルジョンが前記顔料粒子と同一極性の荷電を有することを特徴とする記録液。

【請求項7】 請求項4～6のいずれか一項に記載の記録液において、該記録液が、アニオン性官能基を有する顔料を含有するインク組成物であることを特徴とする記録液。

【請求項8】 請求項4～7のいずれか一項に記載の記録液において、該記録液が、アニオン性官能基を有する熱可塑性樹脂エマルジョンを含有するインク組成物であることを特徴とする記録液。

【請求項9】 請求項4～8のいずれか一項に記載の記録液において、前記樹脂エマルジョンが、最低造膜温度(MFT)が $20^\circ\text{C}$ 以下であることを特徴とする記録液。

【請求項10】 請求項4～9のいずれか一項に記載の記録液において、記録液中に含有する顔料の粒子径が5

00nm以下であることを特徴とする記録液。

【請求項11】 請求項4～10のいずれか1項に記載の記録液において、記録液に含有する樹脂エマルジョンの粒子径が、50nm以上500nm以下であることを特徴とする記録液。

【請求項12】 請求項4～11のいずれか一項に記載の記録液において、記録液に含有する樹脂エマルジョンが、実質的に均一な粒子径を有することを特徴とする記録液。

10 【請求項13】 請求項4～12のいずれか一項に記載の記録液において、記録液に含有する着色剤が、実質的に界面活性剤を含まない自己分散型の顔料であることを特徴とする記録液。

【請求項14】 請求項4～13のいずれか一項に記載の記録液において、記録液に含有する樹脂エマルジョンが、実質的に界面活性剤を含まない自己分散型の樹脂エマルジョンであることを特徴とする記録液。

20 【請求項15】 請求項4～14のいずれか一項に記載の記録液において、樹脂エマルジョンが、アクリル系樹脂エマルジョン、酢酸ビニル系樹脂エマルジョン、塩化ビニル系エマルジョン、スチレン-アクリル系樹脂エマルジョン及びスチレン系エマルジョンから選択されることを特徴とする記録液。

【請求項16】 請求項4～15のいずれか一項に記載の記録液において、記録液が、 $20^\circ\text{C}$ の水中に於いて0.99ないし28重量%の溶解度を有する、部分的に水溶性のポリオール及び/またはグリコールエーテルを0.1重量%ないし10重量%含有することを特徴とする記録液。

30 【請求項17】 請求項1～3のいずれか一項に記載のインクジェット記録方法において、前記液体組成物が少なくともカチオン性物質を含むことを特徴とするインクジェット記録方法。

【請求項18】 請求項17記載のインクジェット記録方法において、前記液体組成物が、記録媒体に対する動的走査吸液装置により測定された吸収係数が、 $3\text{ ml} / (\text{m}^2 \cdot (\text{msec})^{1/2})$  以上であることを特徴とするインクジェット記録方法。

40 【請求項19】 請求項4～16のいずれか一項に記載のイエロー、マゼンタ、シアン、ブラック、レッド、ブルー及びグリーンのインク群から選ばれる記録液の一種以上と請求項17または18に記載の液体組成物からなることを特徴とするインクセット。

【請求項20】 請求項19に記載のインクセットにおいて、記録液としてイエロー、マゼンタ及びシアンの3色のインクが用いられていることを特徴とするインクセット。

50 【請求項21】 請求項19に記載のインクセットにおいて、記録液としてイエロー、マゼンタ、シアン及びブラックの4色のインクが用いられていることを特徴とす

るインクセット。

【請求項22】 請求項19～21のいずれか一項に記載のインクセットにおいて、記録液中に含有する粒子径500nm以下の顔料粒子と液体組成物の等量混合により該顔料粒子の平均粒子径が500nm以上となることを特徴とするインクセット。

【請求項23】 請求項1～22のいずれか一項に記載のインクジェット記録方法、記録液またはインクセットによって記録が行われたことを特徴とする記録物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、インクジェット記録方法に係り、特に普通紙に記録した場合も、速乾性、画像濃度、フェザリング、耐水性、耐擦過性、耐光性等に優れた記録方法、及び該記録方法に用いられる記録液と該記録液に先立って用いられる液体組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】インクジェット記録方式は、記録の高速化、カラー化、高密度化などが容易なことから注目され、インクジェット記録方式を採用した記録装置がいろいろな分野で利用されている。このようなインクジェット記録方式に適用されるインクとして、各種の水溶性染料を水または水と有機溶剤との混合液に溶解させたものが使用されている。また、記録媒体としては、付着したインク滴が速やかに内部に吸収されること、付着したインク滴の広がりや滲みが抑制されること、画像の濃度が高く鮮明でしかも諸堅牢性に優れていること、等を目的とした、専用の記録媒体が用いられてきた。

【0003】ところが、インクジェット記録に開発された、これら専用の記録紙は、コストが高いことや加筆筆記性、手触りなどの風合いの面から、特にオフィス等の分野では敬遠され、PPC用紙等、いわゆる普通紙が用いられる場合が増えてきた。しかし、このような普通紙を用いた場合には、次のような問題が発生する。

【0004】すなわち、インクに用いた染料等の色剤がインク溶媒と共に紙の内部に浸透してしまうために色剤の発色性が不十分となる。あるいは、水性のインクが紙層内に吸収される際に、紙を構成する繊維に沿ってにじみが生じるため、インクドットが過大になりすぎたり、インクドットの外周形状がギザギザ等の不規則形状となったり、ボケたりする、いわゆるフェザリングが発生し、鮮明な文字、記録画像が得られない。特にカラー画像を得る場合には複数の色のインクが定着する以前に次々と重ねられることから、異色の画像の境界部分では、色がにじんだり、不均一に混じり合って、いわゆるブリーディングという現象が発生し、満足すべき画像が得られなかった。

【0005】また、インクに着色剤として水溶性染料を用いた場合には、これらの水溶性染料は本来耐光性が劣るため、記録画像の耐光性が問題になる場合が多い。ま

た、インクが水溶性であるため、記録画像の耐水性が問題となる場合が多い。すなわち記録画像に雨、汗、飲料用の水がかかったりした場合、記録画像が滲んだり、消失したりする場合がある。

【0006】これらの問題点に対し、最近新たに、多価金属塩溶液を記録媒体に適用した後、少なくとも一つのカルボキシル基を有する染料を含むインク組成物を適用する方法が提案されている（例えば、特開平5-202328号公報）。この方法においては、多価金属イオンと染料から不溶性複合体が形成され、この複合体の存在により、耐水性があり、かつカラーブリードがない高品位の画像を得ることができるとされている。

【0007】また、少なくとも浸透性を付与する界面活性剤または浸透性溶剤および塩を含有するカラーインクと、この塩との作用により増粘または凝集するブラックインクとを組合せて使用することにより、画像濃度が高く、かつカラーブリードがない高品位のカラー画像が得られるという提案もなされている（特開平6-106735号公報）。すなわち塩を含んだ第一の液と、インク組成物との二液を印字することで、良好な画像が得られるとするインクジェット記録方法が提案されている。また、その他にも二液を印字するインクジェット記録方法が提案されている（例えば、特開平3-240557号公報、特開平3-240558号公報）。これらの方法により、画像の堅牢性はかなり改善されてきた。しかしながら本来水溶性染料は耐光性が悪く、これらの技術を用いても画像堅牢性についてはさらなる改善が望まれている。

【0008】また、一方ではこのような記録画像に耐光性や耐水性を持たせるためにカーボンブラックのような顔料を用いた水性顔料インクが提案されている。しかしながら、従来提案されているような顔料インクをインクジェット記録に使用した場合、画像の耐光性は染料インクを用いた場合よりも格段に改良されるが、画像の耐摩耗性、とりわけ耐擦過性が染料インクを用いて印字したものより劣るという不具合が生じた。また、耐水性に関しても向上はするものの未だ十分には改良されていない。

【0009】このような問題点に対し、画像滲みの抑制、画像の耐水性、耐擦過性を向上させる方法として、特開平4-18462号公報には、樹脂エマルジョンを添加することによって記録媒体への定着性確保を目的としたインク組成物が開示されている。しかしながらこの従来技術では、インクの吐出安定性を向上させるために樹脂エマルジョンの粒子径は50nm以下と小さなものを用いる必要があった。そのためエマルジョン粒子が印字後記録媒体中に奥深くまで浸透することにより表面の被膜強度が十分でないこと、被膜強度を得るために樹脂エマルジョンの濃度を上げると粘度が上昇して印字特性が損なわれることなど、十分に特性を満足できるもの

ではなかった。

【0010】また、特開平9-207424号公報には、記録媒体に多価金属塩やポリアリルアミンを含む反応液と、顔料と樹脂エマルジョンとを含んでなるインク組成物とを、付着させて印字を行うインクジェット記録方法が開示されている。しかしながら、この方法においても耐擦過性を向上させるために印字後の画像に加熱工程を加える必要がある場合があり、さらには、インクの乾燥性（浸透性）が遅いために印字直後の画像を手で触れたり、記録媒体を重ね合わせると、汚れが生じる不具合があった。

【0011】特開平8-283636号公報、特開平10-110126号公報、特開平10-152640号公報等にも、インク中に熱可塑性樹脂成分を含有したインクを用い、熱可塑性樹脂の軟化点以上に加熱された記録媒体にインク滴を吐出して印字を行うことにより、滲みのない画像を得ることが提案されている。しかし、記録媒体を加熱することは装置が複雑になるばかりでなく、消費エネルギーも大きく好ましくない。

【0012】

【発明が解決しようとする課題】本発明は上記従来の問題を解決するものであり、その目的とするところは、

(1) 上記のような二液を印字するインクジェット記録方法において、普通紙に印字した場合においてもインクの乾燥性が速く、画像滲みを押さえた鮮明な画像が得られ、しかも濃度が高く、かつ耐水性、耐光性に優れた画像が得られる記録方法を提供することである。

(2) また、加熱装置等煩雑な機構を用いることなく、特に耐擦過性、耐水性、耐光性に優れた画像が得られる記録方法を提供することである。

(3) また更に、高周波駆動でも吐出安定性及び吐出応答性に優れ、かつ安全性の高いインクを用いた記録方法及び記録物を提供することである。

【0013】

【課題を解決するための手段】本発明の上記課題は下記的手段により達成される。すなわち、本発明によれば、請求項1では、記録液にエネルギーを付与して微細孔から記録液を吐出させて記録媒体上に記録を行うインクジェット記録方法において、記録を行うに先立ち、上記記録媒体上に水溶性ポリマー又は多価金属塩を含有する無色または淡色の液体組成物を、塗布或いは上記吐出手段により噴射した後、上記記録液を上記液体組成物が付着した記録媒体上に上記吐出手段により噴射して行う記録方法であって、上記記録液が、少なくとも着色剤、樹脂エマルジョン、水溶性溶剤および水を含有し、かつ上記記録媒体に対する動的走査吸液装置により測定された吸収係数が、 $3\text{ ml} / (\text{m}^2 \cdot (\text{msec})^{1/2})$  以上であることを主要な特徴とする。

【0014】第二に、請求項2では、上記請求項1記載のインクジェット記録方法において、記録媒体が特別な

インク受容層を有しない、普通紙であることを特徴とする。

【0015】第三に、請求項3では、上記請求項1または2記載のインクジェット記録方法において、液体組成物の表面張力が、記録液の表面張力よりも小さいことを特徴とする。

【0016】第四に、請求項4では、上記請求項1～3のいずれか1項に記載のインクジェット記録方法に用いる記録液であって、該記録液の表面張力が $40\text{ mN/m}$ 以下であることを特徴とする。

【0017】第五に、請求項5では、上記請求項1～3のいずれか1項に記載のインクジェット記録方法に用いる記録液であって、該記録液が、水性媒体中に、少なくとも着色剤及び樹脂エマルジョンを含み、該着色剤として水不溶性の顔料を1～10重量%含有し、該顔料と前記樹脂エマルジョンの含有量の比が、1:0.2～1:5であることを特徴とする。

【0018】第六に、請求項6では、上記請求項4または5に記載の記録液において、着色剤が荷電を有する顔料粒子で、かつ樹脂エマルジョンが上記顔料粒子と同一極性の荷電を有することを特徴とする。

【0019】第七に、請求項7では、上記請求項4～6のいずれか一項に記載の記録液において、該記録液が、アニオン性官能基を有する顔料を含有するインク組成物であることを特徴とする。

【0020】第八に、請求項8では、上記請求項4～7のいずれか一項に記載の記録液において、該記録液が、アニオン性官能基を有する熱可塑性樹脂エマルジョンを含有するインク組成物であることを特徴とする。

【0021】第九に、請求項9では、上記請求項4～8のいずれか一項に記載の記録液において、樹脂エマルジョンが、最低造膜温度(MFT)が $20^\circ\text{C}$ 以下であることを特徴とする。

【0022】第十に、請求項10では、上記請求項4～9のいずれか一項に記載の記録液において、記録液中に含有する顔料の粒子径が $500\text{ nm}$ 以下であることを特徴とする。

【0023】第十一に、請求項11では、上記請求項4～10のいずれか1項に記載の記録液において、記録液に含有する樹脂エマルジョンの粒子径が、 $50\text{ nm}$ 以上 $500\text{ nm}$ 以下であることを特徴とする。

【0024】第十二に、請求項12では、上記請求項4～11のいずれか一項に記載の記録液において、記録液に含有する樹脂エマルジョンが、実質的に均一な粒子径を有することを特徴とする。

【0025】第十三に、請求項13では、上記請求項4～12のいずれか一項に記載の記録液において、記録液に含有する着色剤が、実質的に界面活性剤を含まない自己分散型の顔料であることを特徴とする。

【0026】第十四に、請求項14では、上記請求項4

～13のいずれか一項に記載の記録液において、記録液に含有する樹脂エマルションが、実質的に界面活性剤を含まない自己分散型の樹脂エマルションであることを特徴とする。

【0027】第十五に、請求項15では、上記請求項4～14のいずれか一項に記載の記録液において、樹脂エマルションが、アクリル系樹脂エマルション、酢酸ビニル系樹脂エマルション、塩化ビニル系エマルション、スチレン-アクリル系樹脂エマルション及びスチレン系エマルションから選択されることを特徴とする。

【0028】第十六に、請求項16では、上記請求項4～15のいずれか一項に記載の記録液において、記録液が、20度の水中に於いて0.99ないし28重量%の溶解度を有する、部分的に水溶性のポリオール及び/またはグリコールエーテルを0.1重量%ないし10重量%含有することを特徴とする。

【0029】第十七に、請求項17では、上記請求項1～3のいずれか一項に記載のインクジェット記録方法において、液体組成物が少なくともカチオン性物質を含むことを特徴とする。

【0030】第十八に、請求項18では、上記請求項17記載のインクジェット記録方法において、液体組成物が、記録媒体に対する動的走査吸液装置により測定された吸収係数が、 $3\text{ ml} / (\text{m}^2 \cdot (\text{msec})^{1/2})$ 以上であることを特徴とする。

【0031】第十九に、請求項19では、上記請求項4～16のいずれか一項に記載のイエロー、マゼンタ、シアン、ブラック、レッド、ブルー及びグリーンのインク群から選ばれる記録液の一種以上と請求項17または18記載の液体組成物からなるインクセットであることを特徴とする。

【0032】第二十に、請求項20では、上記請求項19記載のインクセットにおいて、記録液としてイエロー、マゼンタ及びシアンの3色のインクが用いられていることを特徴とする。

【0033】第二十一に、請求項21では、上記請求項19記載のインクセットにおいて、記録液としてイエロー、マゼンタ、シアン及びブラックの4色のインクが用いられていることを特徴とする。

【0034】第二十二に、請求項22では、上記請求項19～21のいずれか一項に記載のインクセットにおいて、記録液中に含有する粒子径500nm以下の顔料粒子と液体組成物の等量混合により該顔料粒子の平均粒子径が500nm以上となることを特徴とする。

【0035】第二十三に、請求項23では、上記請求項1～22のいずれか一項に記載のインクジェット記録方法、記録液またはインクセットによって記録が行われた記録物であることを特徴とする。

【0036】

【発明の実施の形態】以下に本発明を詳細に説明する。

〔インクジェット記録方法〕本発明のインクジェット記録方法においては、画像形成方法に使用される記録媒体としては、特別のインク受容層を有せず、従来から使用されている、コピー用紙、ボンド紙等のいわゆる普通紙が好適に使用される。本発明の記録方法では、前記した様な水溶性ポリマーまたは多価金属塩を含んでなる液体組成物を、記録媒体上の画像形成領域、又は画像形成領域とその近傍とに付着させる工程と、少なくとも顔料及び樹脂が含有されているインクを記録信号に従って吐出オリフィスから液滴として記録媒体に噴射する工程とを含んでなる。尚、本発明でいう画像形成領域とは、インクのドットが付着する領域のことであり、画像形成領域の近傍とは、インクのドットが付着する領域の外側の1～5ドット程度離れた領域のことを指す。

【0037】液体組成物を記録媒体上に付着せしめる方法としては、例えば、スプレーやローラー等によって記録媒体の全面に付着せしめる方法も考えられるが、更に好ましくは、インクが付着する画像形成領域、或いは画像形成領域とその画像形成領域の近傍のみに選択的かつ均一に液体組成物を付着せしめることの出来るインクジェット方式により行うのが好ましい。本発明にかかる画像形成方法としては、前記した本発明にかかる液体組成物がまず記録媒体上に付与され、次にインクが、前記液体組成物が付与され付着した記録媒体上に噴射される。液体組成物を記録媒体に先に付着させた場合に、液体組成物を記録媒体に付着せしめてからインクを記録媒体上に付着させるまでの時間については特に制限されるものではないが、インクジェット方式により行う場合には数秒以内にインクを記録媒体上に付着させるのが好ましい。

【0038】液体組成物を記録媒体上に付着せしめる方法としてインクジェット方式により実施する場合には、例えば、図1に示したような記録ヘッドを5つキャリアッジ上に並べた記録装置を使用する。すなわち、イエロー、マゼンタ、シアン及びブラックの各色のインクを吐出する為の通常のカラークインクジェット記録ヘッドに加え、本発明にかかる液体組成物を吐出するヘッドを別途装着する。図1において、11、12、13、14はそれぞれブラック、シアン、マゼンタ、及びイエローの各色のインクを吐出する為の記録ヘッドである。又、15は液体組成物を吐出するヘッドである。該ヘッドを装着したインクジェットプリンタは、記録信号に応じて、各色のインクを吐出する。21～25はインクカートリッジ（各色インク及び液体組成物を充填する）で、キャリアッジ走査方向→に走査しながら画像を記録する。従って15、14、13、12、11の順でインクが噴射される。

【0039】液体組成物は、インクが記録紙に付着する部分に予め付着される。続いて画像信号に応じたインクが付着すると、インク中に分散している着色剤及び樹脂

エマルションが、本液体組成物に含まれる水溶性ポリマーまたは多価金属塩によって、顔料及び樹脂エマルションの分散安定性が瞬時に阻害されることによって凝集して粗大粒子に成長するため、記録紙の繊維間の隙間に入り込みにくくなる。ここで本発明で用いられる記録液は、前記記録紙に対する吸収速度が高いため、記録紙表面に広がる前に記録紙内部に直ちに吸収しようと作用する。その結果、固液分離し、インク中の液体部分すなわち、ビヒクルのみが速やかに記録紙中にしみ込むことになり、記録紙表面には、前記した顔料粒子と樹脂エマルション粒子が混在した形で残存する。また、記録画像は瞬時に乾燥し、べたつき感はない。

【0040】本発明でより好適に使用される記録液中に含まれる樹脂エマルションは、最低造膜温度が20℃以下であるため、記録画像の乾燥とともに、記録媒体表面に留まった前記樹脂エマルションは、特別な加熱装置を用いることなく顔料を取り込む形で成膜し、画像の定着性、特に耐擦過性が著しく高くなる。また、本発明の樹脂エマルションからなる膜は本質的に水不溶性である為、形成された画像の耐水性は完全なものとなる。さらに、成膜することによって画像の発色性も著しく向上する。

【0041】本発明で用いられる記録液は、記録媒体に対する前記記録液との動的走査吸液装置により測定された吸収係数が、 $3\text{ ml} / (\text{m}^2 \cdot (\text{m sec})^{1/2})$ 以上であることが重要な特徴である。ここで、動的走査吸液測定とは、文献「動的走査吸液計の開発と応用」（空閑ら、紙パ技協誌48（5）、88（1994））中に報告されている装置、方法で行い、得られた測定プロットから近似出来る直線部分の傾きを、J. TAPPI紙バルブ試験方法No. 51-87「紙及び板紙の液体吸収性試験方法（プリストー法）」で定義される吸収係数とする。吸収係数が大きい程、インクが記録紙に対し素早く浸透することを意味している。

【0042】前記吸収係数が、 $3\text{ ml} / (\text{m}^2 \cdot (\text{m sec})^{1/2})$ 以下である場合には、記録紙に付着した後も比較的長時間インクが記録紙表面に残存し、次の記録紙に記録が行われて重なった場合画像乱れを生じるため、高速印字性が達成されない。さらに、普通紙表面はバルブ繊維が露出した状態であり、インクの吸収性も不均一であるため、吸収速度の違いインクは毛管力によって、あるいはミクロにサイズの弱い部分に集中して選択的に行われることによりインクの吸収は不均一なものとなり、この際、凝集した比較的大きな顔料粒子も繊維に沿って移動してしまうため、結果としてフェザリング等画像の滲みを発生する。このようなインク吸収性の不均一性による画像の乱れが、インクの前記吸収係数によって大きく異なることは、本発明によって初めて明らかにされた。さらにカラーインクジェット記録方法においては、異なる色の境界領域での不均一な色混じり、すなわ

ちカラーブリードを生じる。

【0043】また、本発明のより好適な態様においては、インク組成物としては、表面張力が $40\text{ mN/m}$ 以下である。前記インクの表面張力が $40\text{ mN/m}$ 以上であると、記録紙に付着したインクが横方向に広がらずに留まりやすく、成膜までの時間が長くなる場合がある。また、特に液体組成物をインクジェット記録方法によって記録紙に付着させる場合には、前記液体組成物の表面張力が、前記インクの表面張力よりも小さいことが好ましい。前記液体組成物の表面張力が、前記インクの表面張力よりも小さいことで、記録紙に付着した際に速やかに横方向に広がり、次に付着するインク滴の領域及びその近傍を確実にカバーすることが可能となる。

【0044】〔記録液（インク組成物）〕本発明によるインク組成物は、前記の着色剤と、前記の樹脂エマルションと、水溶性有機溶剤及び水とを少なくとも含んでなる。本発明の記録液中に含有する着色剤としての顔料は、インク中（水中）で電荷を有して微粒子状に分散し得るもので、電荷は顔料自身の官能基によるものでも、イオン性の界面活性剤を吸着しているものでもどちらであつてもよく、特に制限をうけないが、官能基を有する顔料が好適に用いられる。

【0045】例えば本発明に用いられる黒色顔料としては、1次粒子径 $40\text{ nm}$ 以下、更に好ましくは $30\sim100\text{ nm}$ のカーボンブラックを用いる。1次粒子径 $40\text{ nm}$ 以上では、元のカーボンブラック自体、着色力が低く、記録物の光学濃度（反射濃度）が低下する。本発明では、このような原料カーボンブラックの表面にある特定の官能基を化学的に結合させることによって、水中で正または負の電荷をもたせ、この電荷によって微粒子状に分散安定化する。

【0046】また、次亜ハロゲン酸および／またはその塩を用いて水中で湿式酸化してもよい。次亜ハロゲン酸および／またはその塩の具体例には、次亜塩素酸ナトリウムや次亜塩素酸カリウムが挙げられ、次亜塩素酸ナトリウムが反応性の点から特に好ましい。酸化反応は、カーボンブラックと次亜ハロゲン酸塩（例えば次亜塩素酸ナトリウム）とを適量の水中に仕込み、5時間以上、好ましくは約 $10\sim15$ 時間、 $50^\circ\text{C}$ 以上、好ましくは $95\sim105^\circ\text{C}$ で攪拌することにより行う。その際カーボンブラックは微分散された状態で酸化処理されることが好ましい。

【0047】本発明の水性顔料インキ組成物における微分散されたカーボンブラックの粒子径は $500\text{ nm}$ 以下であり、より好ましくは $50\sim200\text{ nm}$ であることが好ましい。カーボンブラックの粒子径が $50\text{ nm}$ 以下であると記録物に透明感が出て、十分な光学濃度が得られない場合がある。また、 $500\text{ nm}$ を上回るとカーボンブラックの沈降が起こり易くなる。

【0048】一般に、微分散はミル媒体及び粉碎装置を



用いて水性媒体中3～10時間湿式粉碎する操作により行う。ミル媒体としては、ガラスビーズ、ジルコニアビーズ、磁性ビーズ等を用いる。粉碎装置にはボールミル、アトライター、フーロジェットミキサー、インペーミル、コロイダルミル、サンドミル（例えば、ビーズミル、サンドグライダー、スーパーミル、アジテーターミル、ダイノミル（商品名））等が挙げられる。

【0049】本発明において好ましく用いられる上記顔料は、例えば特開平8-3498号公報記載の方法によって得ることができる。また、上記顔料として市販品を利用することも可能であり、好ましい例としてはキャボット・スペシャルティ・ケミカルズ・インク社製のCAB-O-JET 200、300、IJX-181、157、164やオリエント化学工業株式会社製のマイクロジェットCW1または2、東洋インキ社製のKM-9036等が挙げられる。

【0050】本発明の顔料として、カラー顔料を用いることもできる。カラー顔料の例としては、イエローインクに使用される顔料としては、C. I. Pigment Yellow 1、C. I. Pigment Yellow 2、C. I. Pigment Yellow 3、C. I. Pigment Yellow 13、C. I. Pigment Yellow 16、C. I. Pigment Yellow 83、マゼンタインクとして使用される顔料としては、C. I. Pigment Red 5、C. I. Pigment Red 7、C. I. Pigment Red 12、C. I. Pigment Red 48 (Ca)、C. I. Pigment Red 48 (Mn)、C. I. Pigment Red 57 (Ca)、C. I. Pigment Red 112、C. I. Pigment Red 122、シアンインクとして使用される顔料としては、C. I. Pigment Blue 1、C. I. Pigment Blue 2、C. I. Pigment Blue 3、C. I. Pigment Blue 15:3、C. I. Pigment Blue 16、C. I. Pigment Blue 22、C. I. Vat Blue 4、C. I. Vat Blue 6等が挙げられる。このような顔料は、記録液中に1～10重量%の範囲で添加する。添加量が1%に満たない場合は、画像濃度が十分でなく、10%を越えると、記録液の粘度が高くなって吐出安定性が低下する場合がある。

【0051】本発明による記録液中には樹脂エマルジョンとして、好ましくはアニオン性の電荷を有する熱可塑性樹脂エマルジョンが添加されている。本発明で用いられる樹脂エマルジョンは、熱可塑性樹脂からなり、通常の使用温度では固体であることが望ましく、ガラス転移温度(T<sub>g</sub>)は、常温より高い方が望ましいが、最低造膜温度(MFT)は、20℃以下である。本発明においては、ガラス転移温度(T<sub>g</sub>)は、示差熱分析装置DS

Cによって測定できる値であり、最低造膜温度(MFT)は、樹脂エマルジョンをガラス板上に薄く塗布し、一定の温度条件下で乾燥させた際に、白い粉状の析出物があつたところと、透明な薄膜が形成されたところの境界の温度をさす。一般にガラス転移温度(T<sub>g</sub>)が高いものほど最低造膜温度(MFT)も高くなる傾向にあるが、ガラス転移温度(T<sub>g</sub>)は、樹脂の種類、分子量によってほぼ決定されるのに対し、最低造膜温度(MFT)は、樹脂の種類、分子量以外にも、樹脂粒子の粒子径、粒子の表面状態、溶媒との親和性などによって大きく変化し、必ずしも両者の値は一致するものではない。

【0052】分散相の樹脂成分としては、前記の条件を満たすものであれば特に制限を受けないが、好適な例としてアクリル系樹脂、酢酸ビニル系樹脂、スチレン-ブタジエン系樹脂、塩化ビニル系樹脂、アクリル-スチレン系樹脂、ブタジエン系樹脂、スチレン系樹脂など疎水性の樹脂があげられる。

【0053】これらの樹脂エマルジョンは、樹脂粒子を、場合によって界面活性剤とともに水に混合することによって得ることができるが、より好ましくは樹脂モノマーを、従来公知の乳化重合法によって直接合成する方法が工業的にも有利である。乳化重合法としては、たとえば水性媒体中、必要に応じて乳化剤、重合開始剤、連鎖移動剤、キレート化剤、pH調整剤などの共存下に、重合性単両体を通常30～100℃の温度で、1～30時間程度重合反応させればよい。例えば、アクリル系樹脂またはスチレン-アクリル系樹脂のエマルジョンは、(メタ)アクリル酸エステル、または(メタ)アクリル酸エステルおよびスチレン等の重合性単両体を、重合開始剤とともに水中で重合させることによって得ることができる。

【0054】樹脂エマルジョンの電荷は、モノマーに含まれるイオン性の官能基、重合開始剤の開始剤切片、イオン性界面活性剤のいずれかまたは組み合わせによって付与される。イオン性の官能基を含むモノマーとしては、たとえばスチレンスルホン酸ナトリウム、アリルアルキルスルホン酸ナトリウム、アルキルアリルスルホン酸塩、ポリオキシエチレンアルキルアリルグリセリンエーテルサルフェート、ポリオキシエチレンアルキルフェノールアリルグリセリンエーテルサルフェート、ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、ジエチルアミノエチル(メタ)アクリレートなどが挙げられる。

【0055】必要に応じて乳化剤を用いることもでき、たとえば高級アルコール硫酸エステルナトリウム塩、アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム塩、コハク酸ジアルキルエステルスルホン酸ナトリウム塩、アルキルジフェニルエーテルジスルホン酸ナトリウムなどのアニオン系界面活性剤、ラウリルトリメチルアンモニウムクロリド等のカチオン系界面活性剤が挙げられる。これらの界面活性剤は、重合性単両体100重量部に対して、通常



0～10重量部の量で用いられるが、本発明ではその使用量はできるだけ少ない方が泡立ち防止等の面で好ましい。

【0056】重合開始剤としては、一般的に乳化重合の際に用いられる水溶性の過硫酸塩、過酸化水素、アゾ化合物、過酸化物などが挙げられる。これらの重合開始剤は、水または重合性化合物あるいは溶媒に溶解して用いることができる。本発明では、重合開始剤としては、水溶性の過硫酸塩たとえば過硫酸カリウムなどが好ましく用いられる。これらの重合開始剤は、生成される樹脂に硫酸基を付加し、樹脂エマルジョンに電荷を付与する。上記のような重合開始剤は、重合性単量体100重量部に対して、通常0.1～3重量部の量で用いられる。また乳化重合に際しては、重合開始剤とともに還元剤を併用することもできる。このような還元剤としては、たとえばピロ重亜硫酸ナトリウム、亜硫酸水素ナトリウム、チオ硫酸ナトリウム、L-アスコルビン酸およびその塩、ナトリウムホルムアルデヒドスルホキシレートなどが挙げられる。

【0057】連鎖移動剤としては、下記のような化合物が用いられる。クロロホルム、ブロモホルムなどのハロゲン化炭化水素類、n-ドデシルメルカプタン、t-ドデシルメルカプタン、n-オクチルメルカプタンなどのメルカプタン類、ジメチルキサントゲンジサルファイド、ジイソプロピルキサントゲンジサルファイドなどのキサントゲン類、ジベンテン、タービノーレンなどのテルペン類、9、10-ジヒドロアントラセン、1、4-ジヒドロナフタレン、インデン、1、4-シクロヘキサジエンなどの不飽和環状炭化水素化合物、キサンテン、2、5-ジヒドロフランなどの不飽和ヘテロ環状化合物などが挙げられる。連鎖移動剤は、モノマー100重量部に対して、通常0～5重量部の量で用いられる。

【0058】キレート化剤としては、たとえばグリシン、アラニン、エチレンジアミン四酢酸などが挙げられる。

【0059】pH調整剤としては、たとえば炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸水素ナトリウム、アンモニアなどが挙げられる。

【0060】上記のような水性媒体中で行われる乳化重合は、必要に応じて少量の有機溶剤の共存下に行われてもよく、たとえばメチルエチルケトン、アセトン、トリクロロトリフルオロエタン、メチルイソブチルケトン、ジメチルスルホキサイド、トルエン、ジブチルフタレート、メチルピロリドン、酢酸エチル、アルコール類、セロソルブ類、カルビノール類などの有機溶剤を用いることができる。この有機溶剤は、作業性、防災安全性、環境安全性および製造安全性を損なわない範囲内で用いられるが、具体的に、重合性単量体100重量部に対して、通常5重量部以下の量で用いることができる。上記のような各成分の共存下に行われる乳化重合は、パッチ

法、半連続法、連続法などの公知の方法で実施することができる。

【0061】本発明の記録液中への上記樹脂エマルジョンの添加量は、添加する顔料の量との関係で決定される。本発明においては、顔料粒子と樹脂エマルジョン粒子が混在した形で乾燥し、鮮明な発色性、耐水性、及び耐擦過性を持った被膜を形成することが必要である。この点について鋭意検討した結果、固形分で顔料の重量1に対して、0.2～5の範囲で添加することで、前記目的が達成できることがわかった。

【0062】本発明によるインク組成物は、前記の顔料と、前記の樹脂エマルジョンと、水溶性有機溶剤及び水とを少なくとも含んでなる。以下、顔料及び樹脂エマルジョン以外のインク組成物について述べる。本発明の好ましい態様によれば、本発明によるインク組成物は、記録媒体への浸透性を高める目的で、20度の水中に於いて0.99ないし2.8重量%の溶解度を有する、部分的に水溶性のポリオール及び/またはグリコールエーテルを0.1重量%ないし10重量%含有する。例えば、ポリオール及び/またはグリコールエーテルは、2-エチル-1,3-ヘキサジオール、エステルジオール204すなわち $\text{HOCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{OCC}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{OH}$ 、ヘキシルセルソルブすなわち $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 、ヘキシルカルビトールすなわち $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_2\text{H}$ などが挙げられる。

【0063】本発明の好ましい態様によれば、前記したような部分的に水溶性のポリオール及び/またはグリコールの他に、完全に水溶性であるポリオール及び/またはグリコールエーテル、例えばプロピレングリコール、エチレングリコール、ジプロピレングリコール、ジエチレングリコール、ヘキシレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、トリプロピレングリコール、1,5-ペンタンジオール、メチルセルソルブすなわち $\text{CH}_3\text{OC}_2\text{H}_4\text{OH}$ 、セルソルブ溶剤すなわち $\text{C}_2\text{H}_5\text{OC}_2\text{H}_4\text{OH}$ 、ブチルセルソルブ溶剤すなわち $\text{C}_4\text{H}_9\text{OC}_2\text{H}_4\text{OH}$ などを含有することができる。

【0064】本発明の好ましい態様によれば、本発明によるインク組成物は、インクジェット記録ヘッドのノズルの目詰まりを防止するためにグリコール類を含有してなるものが好ましい。グリコール類としては、水溶性のあるグリコール類が好ましく、その例としてはエチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、分子量600以下のポリエチレングリコール、1,3-プロピレングリコール、イソプロピレングリコール、イソブチレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,3-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサジオール

ール、グリセリン、メソエリスリトール、ペンタエリスリトールなどがある。また、他のノズルの目詰まりを更に有効に防止する成分としてチオジグリコール、1、4-ブタンジオール、1、5-ペンタンジオール、1、6-ヘキサジオール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、ネオペンチルグリコール、2-メチル-2、4-ペンタンジオール、トリメチロールプロパン、トリメチロールエタンなどの単体および混合物などが挙げられる。これら目詰まりを防止する成分の添加量は、目詰まりの防止を達成する範囲で適宜決定されてよいが、グリコール類の場合、3～25重量%程度が好ましい。

【0065】本発明の好ましい態様によれば、本発明によるインク組成物は、水との溶解性の低いグリコールエーテル類の溶解性を向上させ、さらに被記録体、たとえば紙に対する浸透性を向上させ、あるいはノズルの目詰まりを防止するため、他の水溶性有機溶媒を含んでもよい。水溶性有機溶媒の好ましい例としては、エタノール、メタノール、ブタノール、プロパノール、イソプロパノールなどの炭素数1から4のアルキルアルコール類、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノ $n$ -プロピルエーテル、エチレングリコールモノ $i$ so-プロピルエーテル、ジエチレングリコールモノ $i$ so-プロピルエーテル、エチレングリコールモノ $n$ -ブチルエーテル、エチレングリコールモノ $t$ -ブチルエーテル、ジエチレングリコールモノ $t$ -ブチルエーテル、1-メチル-1-メトキシブタノール、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノ $t$ -ブチルエーテル、プロピレングリコールモノ $n$ -プロピルエーテル、プロピレングリコールモノ $i$ so-プロピルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノエチルエーテル、ジプロピレングリコールモノ $n$ -プロピルエーテル、ジプロピレングリコールモノ $i$ so-プロピルエーテルなどのグリコールエーテル類、ホルムアミド、アセトアミド、ジメチルスルホキシド、ソルビット、ソルビタン、アセチン、ジアセチン、トリアセチン、スルホランなどが挙げられる。その添加量はインク組成物全量に対して5～60重量%程度が好ましい。

【0066】本発明によるインク組成物は、必要時応じてアルキルエーテルカルボン酸塩界面活性剤を含有することもできる。アルキルエーテルカルボン酸塩界面活性剤の例としては、日光ケミカルズ社製のECT-3NEX、ECTD-3NEX、ECTD-6NEX、ECT

-3、ECT-7、AKYPO RLM 45NV (CHEM-Y)、AKYPO RLM45 (CHEM-Y)、AKYPO RLM100NV (CHEM-Y)、AKYPO RLM100 (CHEM-Y)などを用いることができる。特にECTD-3NEXやECTD-6NEXを用いると良好な記録品質を示す。これらアルキルエーテルカルボン酸塩界面活性剤の添加量は、インク組成物の0.1～5重量%程度が好ましく、より好ましくは0.5～1.5重量%程度である。

【0067】本発明の好ましい態様によれば、本発明によるインク組成物は、その浸透性を制御するため、他の界面活性剤を含んでなることができる。この界面活性剤はインク組成物との相溶性のよいものが好ましく、界面活性剤のなかでも浸透性が高く安定なものが好ましい。その好ましい具体例としては、両性界面活性剤、非イオン界面活性剤などがあげられる。両性界面活性剤としてはラウリルジメチルアミノ酢酸ベタイン、2-アルキル-N-カルボキシメチル-N-ヒドロキシエチルイミダゾリニウムベタイン、ヤシ油脂脂肪酸アミドプロピルジメチルアミノ酢酸ベタイン、ポリオクチルポリアミノエチルグリシンその他イミダゾリン誘導体などがある。非イオン界面活性剤としては、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンドデシルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルアリルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシアルキレンアルキルエーテルなどのエーテル系、ポリオキシエチレンオレイン酸、ポリオキシエチレンオレイン酸エステル、ポリオキシエチレンジステアリン酸エステル、ソルビタンラウレート、ソルビタンモノステアレート、ソルビタンモノオレエート、ソルビタンセスキオレート、ポリオキシエチレンモノオレエート、ポリオキシエチレンステアレートなどのエステル系、その他フッ素アルキルエステル、パーフルオロアルキルカルボン酸塩などの含フッ素系界面活性剤などが挙げられる。

【0068】本発明の好ましい態様によれば、本発明によるインク組成物は糖類を含んでなることができる。糖類の添加によってインクジェット記録ヘッドのノズルの目詰まりを有効に防止する。糖類は単糖類、多糖類のいずれであってもよく、その具体例としては、グルコース、マンノース、フルクトース、リボース、キシロース、アラビノース、ラクトース、ガラクトース、アルドン酸、グルシトース、マルトース、セロビオース、スクロース、トレハロース、マルトトリオース等の他にアルギン酸およびその塩、シクロデキストリン類、セルロース類が挙げられる。その添加量は1%～10%程度が好ましく、より好ましくは3～7%である。

【0069】また、本発明の好ましい態様によれば、本

発明によるインク組成物は、その諸特性を改善するために防腐剤、防かび剤、pH調整剤、染料溶解助剤、または酸化防止剤、導電率調整剤、pH調整剤、表面張力調整剤、酸素吸収剤などを含んでなることができる。

【0070】防腐剤、防かび剤の好ましい具体例としては、安息香酸ナトリウム、ペンタクロロフェノールナトリウム、2-ピリジンチオール-1-オキサイドナトリウム、ソルビン酸ナトリウム、デヒドロ酢酸ナトリウム、1,2-ジベンジソチアゾリン-3-オン（アビス

【0071】また、pH調整剤、染料溶解助剤、酸化防止剤の例としては、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、プロパノールアミン、モルホリンなどのアミン類およびそれらの変成物、水酸化カリウム、水酸化ナトリウム、水酸化リチウムなどの無機塩類、水酸化アンモニウム、4級アンモニウム水酸化物（テトラメチルアンモニウムなど）、炭酸カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸リチウムなどの炭酸塩類その他燐酸塩など、あるいはN-メチル-2-ピロリドン、尿素、チオ尿素、テトラメチル尿素などの尿素類、アロハネート、メチルアロハネートなどのアロハネート類、ビューレット、ジメチルビューレット、テトラメチルビューレットなどのビューレット類など、L-アスコルビン酸およびその塩などが挙げられる。

【0072】また、本発明によるインク組成物は、酸化防止剤、紫外線吸収剤を含んでなることができる。それらの市販品の例としては、チバガイギー社製のTinuvin 328、900、1130、384、292、123、144、622、770、292、Irgacor 252、153、Irganox 1010、1076、1035、MD1024などがある。

【0073】また、本発明によるインク組成物は、粘度調整剤を含んでなることができる。その具体例としては、ロジン類、アルギン酸類、ポリビニルアルコール、ヒドロキシプロピルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシアセチルセルロース、メチルセルロース、ポリアクリル酸塩、ポリビニルピロリドン、アラビアガムスターチなどがある。

【0074】〔液体組成物〕本発明の液体組成物は、水溶性ポリマー又は多価金属塩から構成される。水溶性ポリマーとしては、カチオン性ポリマーが用いられ、具体的には、ポリビニルピリジニウムハライド、ポリビニルベンジルトリメチルアンモニウムハライド、ポリエチレンイミン、ジシアンジアミドホルマリン縮合物、エピクロルヒドリン変性ポリアルキルアミン、ポリエチレンイミン4級アンモニウム塩、4級アンモニウム基を共重合モノマーとして含むアクリル、メタクリル酸エステル共

#### 反応液の調製

重合体等の第4級アンモニウム塩類及びポリアミン等が挙げられるが、特に、第3級または第4級アンモニウム塩類等が挙げられる。ポリアミン類としては、ジメチルアミン、ジエチルアミン、ジプロピルアミン、メチルエチルアミン、メチルプロピルアミン、メチルブチルアミン、メチルオクチルアミン、メチラウリルアミン、エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、ポリアリルアミン、ポリエチレンイミン、ピペリジン、ピロール、カルバゾール等が挙げられる。また、市販品としては、サンスタットE-818、サンスタット1200、サンフィックス70、セロポールYM-500（以上三洋化成）、バルセット（明成化学）、ジェットフィックス（里田化工）、Sumirez Resin 1001、Sumirez Resin FR-2P（住友化学）、ネオフィックス（日華化学）、などが挙げられる。

【0075】多価金属塩としては、2価以上の多価金属イオンとこれらの多価金属イオンに結合する陰イオンとから構成され、水に可溶なものである。具体例としては、Ca<sup>++</sup>、Cu<sup>++</sup>、Ni<sup>++</sup>、Mg<sup>++</sup>、Zn<sup>++</sup>、およびBa<sup>++</sup>。その他に、Al<sup>+++</sup>、Fe<sup>+++</sup>、およびCr<sup>+++</sup>をも使用することができる。これら陽イオンと結合する代表的かつ好ましい陰イオンには、Cl<sup>-</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>、I<sup>-</sup>、Br<sup>-</sup>、ClO<sub>3</sub><sup>-</sup>、およびCH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup>などが挙げられる。

【0076】本発明にかかる液体組成物中に含有される上記した様な水溶性ポリマー又は多価金属塩の量としては、特に制限を受けないが、効果を得るためには1%以上の濃度で含有されることが望ましい。特に上限はないが、液体組成物を液滴として吐出させる場合は、その特性に応じた粘度、例えば20mPa・s以下に調整して用いられたい。

【0077】本発明のより好ましい態様は、表面張力が前記インク組成物よりも小さいことである。表面張力の調整には、界面活性剤を添加しても良い。その具体例としては、前記インク組成物と同様の、両性界面活性剤、非イオン界面活性剤などがあげられるが、より好適には、塩化ベンザルコニウムなどのカチオン性界面活性剤が用いられる。

【0078】本発明のより好ましい態様は、記録媒体に対する前記液体組成物との動的走査吸液装置により測定された吸収係数が、3ml/(m<sup>2</sup>・(msec)<sup>1/2</sup>)以上である。好ましい特性を得る目的で、前記インク組成物と同様の有機溶剤を添加して用いることができる。

【0079】（実施例）次に、実施例によって本発明をさらに詳細に説明する。ただし、本発明は以下の実施例によって限定されるものではない。なお、実施例に記載の各成分の量(%)は重量基準である。

19

20

## 〔反応液A〕

ポリアリルアミン PAA-HCl-3L (樹脂成分50%、日東紡績社製)	10%
グリセリン	5%
ジエチレングリコール	10%
塩化ベンザルコニウム	2%
イオン交換水	残量

## 〔反応液B〕

硝酸マグネシウム・四水和物	3%
ジエチレングリコール	15%
ポリオキシエチレン-ノニルフェニルエーテル	2%
2-エチル-1,3-ヘキサジオール	2%
イオン交換水	残量

## 〔反応液C〕

カチオン性樹脂 Sumirez Resin 1001 (樹脂成分30%、住友化学製)	15%
ジエチレングリコール	10%
塩化ベンザルコニウム	0.5%
2-エチル-1,3-ヘキサジオール	1%
イオン交換水	残量

## 〔記録液の調製〕

## (樹脂エマルションの合成)

## エマルション1

スチレン	14%
アクリル酸ブチル	6%
過硫酸カリウム	0.3%
イオン交換水	残量

## エマルション2

メタクリル酸メチル	15%
メタクリル酸2エチルヘキシル	5%
過硫酸カリウム	0.1%
イオン交換水	残量

## エマルション3

スチレン	30%
ドデシル硫酸ナトリウム	1%
過硫酸カリウム	0.1%
イオン交換水	残量

上記組成物を、窒素気流下70℃で12時間攪拌し、樹脂エマルションを得た。エマルションの特性(表1に測定結果を記載)

- ・粒子径 透過型電子顕微鏡TEMにより測定した。粒子径はほぼ均一であった。
- ・最低造膜温度MFT 樹脂エマルションをガラス板上に薄く塗布し、温度勾配をかけて乾燥させ、白い粉状

の析出物があったところと、透明な薄膜が形成されたところの境界の温度を、最低造膜温度MFTとした。

・ガラス転移点T<sub>g</sub> 示差熱分析DSCにより測定した。下記表1に結果を示す。

【0080】

【表1】

	粒子径 (nm)	MFT (℃)	T <sub>g</sub> (℃)
エマルション1	55	15	43
エマルション2	150	5	28
エマルション3	120	90	97

## 【0081】(インク組成物の調製)

ブラックインク

下記処方インクの組成物を作製し、pHが9.5になる

ように水酸化リチウム10%水溶液にて調整した。その後、平均孔径0.8 $\mu$ mのメンブレンフィルターで濾過を行いインク組成物を得た。

ブラックインク1

Cab-O-Jet 300	5% (固形分として)
(キャボット・スペシャルティ・ケミカルズ・インク製)	
合成例のエマルジョン1	5% (固形分として)
グリセリン	5%
ジエチレングリコール	15%
2-エチル-1, 3-ヘキサジオール	2%
2-ピロリドン	2%
ECTD-3NEX	1%
(日光ケミカルズ製)	
プロキセルXL (アビシア社製)	0.4%
イオン交換水	残量

## 【0082】

ブラックインク2

KM9036	5% (固形分として)
(東洋インキ製)	
合成例のエマルジョン2	5% (固形分として)
グリセリン	5%
ジエチレングリコール	15%
2-エチル-1, 3-ヘキサジオール	2%
2-ピロリドン	2%
ECTD-3NEX	1%
(日光ケミカルズ製)	
プロキセルXL (アビシア社製)	0.4%
イオン交換水	残量

## 【0083】

ブラックインク3

Cab-O-Jet 300	5% (固形分として)
(キャボット・スペシャルティ・ケミカルズ・インク製)	
合成例のエマルジョン1	5% (固形分として)
グリセリン	2%
ジエチレングリコール	7%
2-ピロリドン	2%
ECTD-3NEX	0.1%
(日光ケミカルズ製)	
プロキセルXL (アビシア社製)	0.4%
イオン交換水	残量

## 【0084】

ブラックインク4

Cab-O-Jet 300	5% (固形分として)
(キャボット・スペシャルティ・ケミカルズ・インク製)	
グリセリン	5%
ジエチレングリコール	15%
2-エチル-1, 3-ヘキサジオール	2%
2-ピロリドン	2%
ECTD-3NEX	1%
(日光ケミカルズ製)	

23

24

プロキセルXL (アビシア社製) 0.4 %  
イオン交換水 残量

## 【0085】

ブラックインク 5  
Cab-O-Jet 300 5 % (固形分として)  
(キャボット・スペシャルティ・ケミカルズ・インク製)  
合成例のエマルション 3 5 % (固形分として)  
グリセリン 5 %  
ジエチレングリコール 15 %  
2-ピロリドン 2 %  
ECTD-3NEX 0.1 %  
(日光ケミカルズ製)  
プロキセルXL (アビシア社製) 0.4 %  
イオン交換水 残量

## 【0086】 カラーインク

にて分散処理を行った後、以下の処方のように添加した。

カラーインクについては、顔料 20 %、スチレン無水マ  
レイン酸共重合体 4 % を予め水残量とともにサンドミル

イエローインク 1  
C. I. Pigment Yellow 74 5 %  
スチレン無水マレイン酸共重合体 1 %  
合成例のエマルション 1 5 % (固形分として)  
グリセリン 5 %  
ジエチレングリコール 15 %  
2-エチルー 1, 3-ヘキサンジオール 2 %  
2-ピロリドン 2 %  
ECTD-3NEX 1 %  
(日光ケミカルズ製)  
サンアイバック AP (三愛石油社製) 0.4 %  
イオン交換水 残量

## 【0087】

30

マゼンタインク 1  
C. I. ピグメントレッド 122 4 %  
スチレン無水マレイン酸共重合体 0.8 %  
合成例のエマルション 1 5 % (固形分として)  
グリセリン 5 %  
ジエチレングリコール 15 %  
2-エチルー 1, 3-ヘキサンジオール 2 %  
2-ピロリドン 2 %  
ECTD-3NEX 1 %  
(日光ケミカルズ製)  
プロキセルXL (アビシア社製) 0.4 %  
イオン交換水 残量

## 【0088】

シアンインク 1  
C. I. ピグメントブルー 15:3 3 %  
スチレン無水マレイン酸共重合体 0.6 %  
合成例のエマルション 1 5 % (固形分として)  
グリセリン 5 %  
ジエチレングリコール 15 %  
2-エチルー 1, 3-ヘキサンジオール 2 %

25

26

2-ピロリドン	2 %
ECTD-3NEX	1 %
(日光ケミカルズ製)	
イオン交換水	残量
サンアイバックAP (三愛石油社製)	0.4 %

【0089】

イエローインク2

C. I. Pigment Yellow 74	5 %
スチレン無水マレイン酸共重合体	1 %
グリセリン	2 %
ジエチレングリコール	7 %
2-エチル-1, 3-ヘキサジオール	2 %
2-ピロリドン	2 %
ECTD-3NEX	0.3 %
(日光ケミカルズ製)	
サンアイバックAP (三愛石油社製)	0.4 %
イオン交換水	残量

【0090】

マゼンタインク2

C. I. ピグメントレッド122	4 %
スチレン無水マレイン酸共重合体	0.8 %
グリセリン	2 %
ジエチレングリコール	7 %
2-エチル-1, 3-ヘキサジオール	2 %
2-ピロリドン	2 %
ECTD-3NEX	0.3 %
(日光ケミカルズ製)	
プロキセルXL (アビシア社製)	0.4 %
イオン交換水	残量

【0091】

30

シアンインク2

C. I. ピグメントブルー15:3	3 %
スチレン無水マレイン酸共重合体	0.6 %
グリセリン	2 %
ジエチレングリコール	7 %
2-エチル-1, 3-ヘキサジオール	2 %
2-ピロリドン	2 %
ECTD-3NEX	0.3 %
(日光ケミカルズ製)	
イオン交換水	残量
サンアイバックAP (三愛石油社製)	0.4 %

上記処方インクの組成物を作製し、pHが10になるように水酸化リチウム10%水溶液にて調整した。その後、平均孔径0.8  $\mu$ mのメンブレンフィルターで濾過を行い各色のカラーインクを得た。

【0092】吸収係数の測定

前記作製したインク及び反応液について、表面張力およ

び、下記に示した記録紙に対する吸収性を調べるため、DSA装置を用いて吸収係数を測定した。表2にはその結果及び表面張力の値を示した。

【0093】

【表2】



27

28

記録紙	マイペーパー	4024紙	PB紙	やまゆり	表面張力
反応液A	4.5	4.0	4.0	3.5	27
反応液B	4.0	3.8	3.8	3.3	30
反応液C	3.0	2.5	2.8	2.3	32
ブラックインク1	7.0	6.3	6.5	5.5	32
ブラックインク2	6.5	5.8	6.0	5.3	33
ブラックインク3	2.0	1.8	1.8	1.5	41
ブラックインク4	6.5	5.8	6.0	5.3	30
ブラックインク5	6.5	5.8	6.0	5.3	43
イエローインク1	7.0	6.3	6.5	5.5	31
マゼンタインク1	7.2	6.5	6.5	5.5	32
シアンインク1	7.2	6.5	6.8	5.5	32
イエローインク2	2.5	2.5	2.5	2.5	35
マゼンタインク2	2.2	2.4	2.5	2.5	35
シアンインク2	2.2	2.5	2.8	2.5	35

【0094】＜印字テスト＞印字テストは、インクジェットプリンタIPSIO Jet 300（株式会社リコー製）のヘッドを一つ追加して図1の様に改造して行った。図1において、11、12、13、14はそれぞれブラック、シアン、マゼンタ、及びイエローの各色のインクを吐出する為の記録ヘッドである。又、15は液体組成物を吐出するヘッドである。該ヘッドを装着したインクジェットプリンタは、記録信号に応じて、各色のインクを吐出する。ヘッド15の液体組成物は、ブラック、シアン、マゼンタ、イエローのうち、いずれかの画像信号のある部分には必ず吐出するような信号を与えた。また、印字は片方向のみとし、記録紙上には、15、14、13、12、11の順で液体組成物またはインク組成物が吐出されるような条件で行った。実施例及び比較例においては、上記のように作製した各色のインクを用い、ブラックに関しては順次交換して印字を行った。

#### 【0095】記録紙（普通紙）

マイペーパー（株式会社NBSリコー製）

XEROX 4024紙（ゼロックス株式会社製）

PB紙（キヤノン株式会社製）

やまゆり紙（本州製紙株式会社・再生紙）

#### 【0096】＜印字評価＞

##### 画像濃度

100%黒べた画像部を、反射型カラー分光測色濃度計X-Rite 938（X-Rite社製）を用いて測定した。

##### 乾燥性

印字直後（約5秒後）の記録紙の黒べた画像部をガーゼで軽く擦った。画像がほぼ乾燥していて、べた画像周辺を汚さなかったものを○、未だインクが浸透せず、べた

20 画像周辺部を著しく汚したものを×とした。

##### 擦過性

印字後3時間以上経過した後、クロックメータ（東洋精機社製）に装着した消しゴム（ライオン製#501）で、押し圧900gにて前記べた画像部を5往復させ、画像周辺部の汚れを目視判定した。全く汚れが無かったものを○、黒べた画像部のインクが剥がれて周りを汚したものを×とした。

##### 文字品位

30 印字した文字を目視で観察し、エッジが鮮明でシャープな文字が形成されているものを○、部分的ににじみが見られるが実用上問題ないものを△、エッジがざらついていたり文字がつぶれて実用上不鮮明と感ずるものを×とした。

##### 耐水性

べた画像の印字部を30℃の純水に1分間浸漬した後引き上げ、自然乾燥させた。べた画像周辺部の地肌汚れ具合を目視観察した。べた画像周辺部の地肌汚れがほとんどないものを○、インクの流れが見られるものを×とした。

##### 40 ブリーディング

イエロー、マゼンタ、シアン各インクの色の混色であるレッド、ブルー、グリーンのべた画像が隣接する部分の境界部を目視で評価した。インク混合による境界にじみが発生せず、またはあっても実用上問題なく境界が鮮明なものを○、インクが混合して境界がざらついているものを×とした。以下の実施例及び比較例における上記の評価結果を表3及び表4にまとめた。

#### 【0097】

##### 【表3】

29

30

	反 応 液	フ ラ ッ ク イ ン ク	カ ラー イ ン ク	記 録 紙	画 像 濃 度	乾 燥 性	擦 過 性	文 字 品 位	耐 水 性	フ リー ド
実施例 1	A	フ ラ ッ ク 1	イエロー 1	マイベーパー	1.42	○	○	○	○	○
			マゼンタ 1	4024 紙	1.43	○	○	○	○	○
			シアン 1	PB 紙	1.45	○	○	○	○	○
				やまゆり	1.48	○	○	○	○	○
実施例 2	B	フ ラ ッ ク 2	イエロー 1	マイベーパー	1.48	○	○	○	○	○
			マゼンタ 1	4024 紙	1.50	○	○	○	○	○
			シアン 1	PB 紙	1.52	○	○	○	○	○
				やまゆり	1.53	○	○	○	○	○
実施例 3	C	フ ラ ッ ク 1	イエロー 1	マイベーパー	1.38	○	○	○	○	○
			マゼンタ 1	4024 紙	1.40	○	○	△	○	○
			シアン 1	PB 紙	1.35	○	○	△	○	○
				やまゆり	1.33	○	○	△	○	○
比較例 1	なし	フ ラ ッ ク 1	イエロー 1	マイベーパー	1.16	○	×	×	×	×
			マゼンタ 1	4024 紙	1.16	○	×	×	×	×
			シアン 1	PB 紙	1.13	○	×	×	×	×
				やまゆり	1.15	○	×	×	×	×
比較例 2	A	フ ラ ッ ク 3	イエロー 2	マイベーパー	1.50	×	○	△	○	×
			マゼンタ 2	4024 紙	1.52	×	○	△	○	×
			シアン 2	PB 紙	1.52	×	○	△	○	×
				やまゆり	1.55	×	○	△	○	×

【0098】

30 【表4】

	反 応 液	フ ラ ッ ク イ ン ク	カ ラー イ ン ク	記 録 紙	画 像 濃 度	乾 燥 性	擦 過 性	文 字 品 位	耐 水 性	フ リー ド
比較例 3	A	フ ラ ッ ク 4	イエロー 2	マイベーパー	1.35	○	×	○	×	×
			マゼンタ 2	4024 紙	1.37	○	×	○	×	×
			シアン 2	PB 紙	1.32	○	×	○	×	×
				やまゆり	1.33	○	×	○	×	×
比較例 4	A	フ ラ ッ ク 5	イエロー 1	マイベーパー	1.33	○	×	○	×	( ○ )
			マゼンタ 1							
			シアン 1	4024 紙	1.34	○	×	○	×	( ○ )
				PB 紙	1.34	○	×	○	×	( ○ )
				やまゆり	1.33	○	×	○	×	( ○ )

表3から明らかなように、実施例1、2においては、液体組成物Aおよびブラックインク1、カラーインク1、液体組成物Bおよびブラックインク2、カラーインク1

を用いた場合、画像濃度、乾燥性、耐擦過性、文字品位、耐水性、及びカラーブリードにおいて、良好な結果が得られた。実施例3においては、反応液Cの吸収係数

が  $3.0 \text{ ml} / (\text{m}^2 \cdot (\text{msec})^{1/2})$  であったマイペーパーに印字した場合は、すべて良好な結果であり、吸収係数が小さい他の記録紙に印字した場合は、僅かに文字周辺部ににじみが発生したものの、実用上は問題のないレベルであった。一方、反応液を用いずに本発明のインクのみを用いて印字した比較例 1 においては、乾燥性は良好であったものの、画像濃度が低く、その他の項目においても劣ったものであった。比較例 2 においては、吸収係数の小さいブラックインク 3 を用いたため、乾燥性に問題があった。さらに、表面張力が  $41 \text{ mN/m}$  と、反応液 A よりも高かったことから、文字周辺部にも若干のにじみを生じた。カラーインクも吸収係数の小さいものを用いたため、ブリードが発生した。比較例 3 (表 4) においては、樹脂エマルジョンを含有しない顔料インク 4 を用いたため、画像濃度がやや低く鮮明さに欠けており、さらには耐擦過性及び耐水性が劣っていた。比較例 4 (表 4) においては、樹脂エマルジョンの MFT が高かったことから十分な膜が形成せず、比較例 3 と同様耐擦過性及び耐水性が劣っていた。以上のように、本発明の要件を満たした場合に、前記評価項目すべてにおいて良好な画像が得られたのに対し、本発明の要件を満たさなかった場合は、画像の評価において何らかの不具合を生じた。

#### 【0099】

【発明の効果】 以上のように、請求項 1 の記録方法では、液体組成物に含まれる水溶性ポリマーまたは多価金属塩によって、記録媒体上付着したインク組成物中の、顔料及び樹脂エマルジョンの分散安定性が瞬時に阻害されることによって凝集して粗大粒子に成長するため、記録紙の繊維間の隙間に入り込みにくくなる。ここで、記録液は、前記記録紙に対する動的走査吸液装置により測定された吸収係数が、 $3 \text{ ml} / (\text{m}^2 \cdot (\text{msec})^{1/2})$  以上であることにより、記録紙内部に速やかに吸収しようと作用する。その結果、固液分離し、インク中の液体部分、すなわちビヒクルのみが記録紙中にしみ込むことになり、記録紙表面には、前記した顔料粒子と樹脂エマルジョン粒子が混在した形で残存するため、画像滲みを抑さえた鮮明な画像が得られ、しかも濃度が高く、かつ耐擦過性、耐水性に優れた画像が得られる。また、記録画像は瞬時に乾燥し、べたつき感はなく、高速印字性に適している。

【0100】 請求項 2 の記録方法においては、前記記録媒体が特別なインク受容層を有しない、いわゆる普通紙であることにより、本発明の効果が顕著に発現するとともに、オフィス用途として違和感のない記録物が得られる。

【0101】 請求項 3 の記録方法においては、前記液体組成物の表面張力が、インク組成物の表面張力よりも小さいことにより、記録紙上で液体組成物が広がり、インク組成物の付着する領域よりも広い領域に広がることに

より、顔料及び樹脂エマルジョンの凝集を確実に達成する。

【0102】 請求項 4 の記録液において、前記記録液の表面張力が  $40 \text{ mN/m}$  以下であることにより、記録紙表面にインクが広がることによって、さらに乾燥速度が向上し、画素の面積が増加することから濃度の高い画像が得られる。

【0103】 請求項 5 の記録液においては、記録液中に着色剤として水不溶性の顔料を  $1 \sim 10$  重量%含有し、顔料と樹脂エマルジョンの含有量の比が、 $1:0.2 \sim 1:5$  の範囲とすることにより、画像濃度が高く、鮮明な発色性、耐水性、及び耐擦過性を持った被膜を形成することが可能となる。

【0104】 請求項 6 の記録液においては、着色剤が荷電を有する粒子であって、樹脂エマルジョンが前記着色剤と同一極性の荷電を有するインク組成物であることから、インク中で顔料及び樹脂エマルジョンが相互作用することなく、分散安定性を維持し、インクジェット記録においてノズルからの吐出安定性が高い。

【0105】 請求項 7 の記録液においては、記録液がアニオン性官能基を有する自己分散型顔料を含有するインク組成物であることにより、前記液体組成物との相互作用による顔料の凝集性が高く、鮮明な画像が得られる。

【0106】 請求項 8 の記録液においては、記録液がアニオン性官能基を有する熱可塑性樹脂エマルジョンを含有するインク組成物であることにより、前記液体組成物との相互作用による樹脂エマルジョンの凝集性が高く、記録紙表面上に残留しやすくなり、堅牢性の高い画像が得られる。

【0107】 請求項 9 の記録液においては、インク組成物に含有する樹脂エマルジョンの最低造膜温度 (MFT) が  $20^\circ\text{C}$  以下であることにより、記録媒体に印字画像を形成した後、特別な加熱手段を用いることなく自然乾燥した場合でも、印字画像表面に前記樹脂エマルジョンによる樹脂皮膜が形成され、印字画像表面を保護するため、鮮やかで、耐摩耗性に優れた画像が得られる。

【0108】 請求項 10 の記録液においては、インク組成物に含有する顔料の粒子径が  $500 \text{ nm}$  以下であるため、少量の添加で高濃度、鮮明な色調が得られる。さらに目詰まり等による吐出不良を起こすことがない。

【0109】 請求項 11 の記録液においては、インク組成物に含有する熱可塑性樹脂エマルジョンの粒子径が、 $50 \text{ nm}$  以上かつ  $500 \text{ nm}$  以下である。粒子径が  $500 \text{ nm}$  以下であることにより、樹脂エマルジョンの同一固形分濃度で比較した場合、より小さなマイクロエマルジョンよりも粘度が低く、樹脂エマルジョン添加によるインク組成物の粘度上昇が少なく、インクの吐出性能特性を損なうことがない。また、記録紙内部へのエマルジョン粒子の浸透がより抑制されて表面被膜性が向上することにより、高濃度、鮮明な色調が得られる。さらに目

詰まり等による吐出不良を起こすことがない。

【0110】請求項12の記録液においては、樹脂エマルジョンの粒子径が均一であることにより、成膜性が向上し、耐擦過性、耐水性の優れた画像が得られる。

【0111】請求項13の記録液においては、前記着色剤が実質的に界面活性剤を含まない自己分散型の顔料であるため、インク組成物自体に不用の（過剰の）界面活性剤が含まれることなく、インクの起泡が抑制され、印字ヘッドへの気泡巻き込みによる吐出不良がなく、安定した吐出性が得られる。また、印字画像表面に形成される樹脂被膜中に界面活性剤が含まれないため、耐水性が高い印字画像が得られる。

【0112】請求項14の記録液においては、インク組成物に含有する前記熱可塑性樹脂エマルジョンが、実質的に界面活性剤を含まない自己分散型のエマルジョンであるため、インク組成物自体に不用の（過剰の）界面活性剤が含まれることなく、インクの起泡が抑制され、印字ヘッドへの気泡巻き込みによる吐出不良がなく、安定した吐出性が得られる。また、印字画像表面に形成される樹脂被膜中に界面活性剤が含まれないため、耐水性が高い印字画像が得られる。

【0113】請求項15の記録液においては、樹脂エマルジョンが、アクリル系樹脂エマルジョン、酢酸ビニル系樹脂エマルジョン、塩化ビニル系エマルジョン、スチレン-アクリル系樹脂エマルジョン、及びスチレン系エマルジョンから選択される樹脂を用いることにより、形成される被膜は疎水性の樹脂被膜となり、印字画像の耐水性が高い。また、被膜の透明性、平滑性が高く、より鮮明な色調を与える。さらには、安価である。

【0114】請求項16の記録液においては、インク組成物中に、20度の中水に於いて0.99ないし28重量%の溶解度を有する、部分的に水溶性のポリオール及び／またはグリコールエーテルを0.1重量%ないし10重量%含有することにより、インクの記録紙への吸収速度が著しく向上し、本発明の記録方法における記録紙の選択範囲が広がる。

【0115】請求項17のインクジェット記録方法においては、記録媒体上に塗布または噴射する前記液体組成物が、少なくともカチオン性物質を含む液体組成物であることによって、アニオン性の顔料または樹脂エマルシ

オン粒子の凝集性が高く、記録紙表面上に残留しやすくなり、鮮明で濃度が高く、堅牢性の高い画像が得られる。

【0116】請求項18のインクジェット記録方法においては、上記液体組成物が記録媒体に対する動的走査吸液装置により測定された吸収係数が、 $3\text{ ml} / (\text{m}^2 \cdot (\text{msec})^{1/2})$  以上であることにより、記録紙上でインク組成物と混合された場合においても、記録紙への吸収速度を低下させることなく、本発明の効果である乾燥性、画像濃度、鮮明性、堅牢性が効果的に発現する。

【0117】請求項19のインクセットにおいては、イエロー、マゼンタ、シアン、ブラック、レッド、ブルー及びグリーンの各色インク群から選ばれる1種以上のインクと、液体組成物とからインクセットであることから、カラー画像において前述した効果が達成できる。

【0118】請求項20のインクセットにおいては、イエロー、マゼンタ及びシアンの3色のインクが用いられているインクセットであることから、フルカラー画像において前述した効果が達成できる。

【0119】請求項21のインクセットにおいては、イエロー、マゼンタ、シアン及びブラックの4色のインクセットであることから、より鮮明なフルカラー画像において前述した効果が達成できる。

【0120】請求項22のインクセットにおいては、インク中に含有する顔料粒子の粒子径が500nm以下であり、前記液体組成物と等量混合した場合に、前記顔料粒子の平均粒子径が、500nm以上となるインクセットであることから、普通紙内部への顔料粒子の浸透が抑制され、前述した効果がより向上する。

【0121】請求項23の記録物においては、上記インクジェット記録方法、記録液またはインクセットのいずれかによって記録が行われた記録物であることから、上述の評価特性において良好な画像を得ることができる。

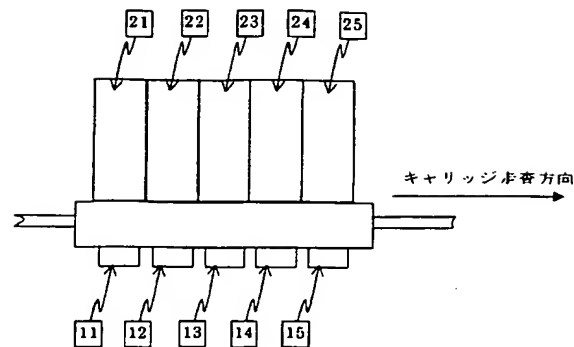
#### 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明において使用される複数の記録ヘッドが配列されたキャリッジ（記録部）の例を示す説明図。

#### 【符号の説明】

11～15 インク吐出ヘッド  
21～25 インクカートリッジ

【図1】



フロントページの続き

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>

識別記号

F I

テーム(参考)

B 4 1 J 3/04

1 0 1 Y

F ターム(参考) 2C056 EA13 FC01 FC02 HA42  
 2H086 BA01 BA02 BA21 BA53 BA59  
 BA60 BA62  
 4J039 AD03 AD05 AD08 AD09 BC07  
 BC09 BC13 BC36 BC55 BE01  
 BE12 CA06 DA02 DA08 EA10  
 EA15 EA16 EA17 EA19 EA20  
 EA35 EA36 EA38 EA41 EA42  
 EA47 GA24